



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46735 (13) C2

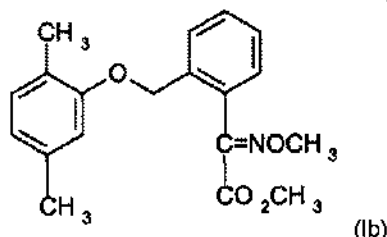
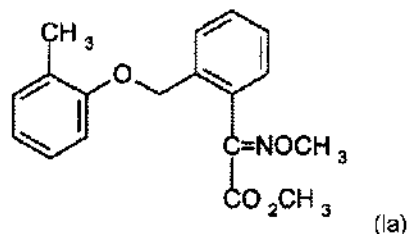
(51) 6 A01N43/653// (A01N43/653; 37:50)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ШКІДЛИВИМИ ГРИБАМИ

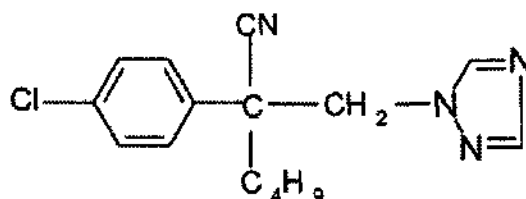
1

(21) 97010108  
(22) 27 05 1995  
(24) 17 06 2002  
(86) PCT/EP95/02025, 27 05 1995  
(31) P 44 20 278 4  
(32) 10 06 1994  
(33) DE  
(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р.  
(72) Аммерманн Еберхард, DE, Лоренц Гизелла, DE, Маллес Дітріх, DE, Шелбергер Клаус, DE, Хампель Манфред, DE  
(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE  
(56) EP, A, 0 254 426, 1988 GB, A, 2 267 644, 1993 EP, A, 0 253 213, 1988 WO, A, 93 22921, 1993  
(57)  
1 Фунгіцидна суміш, що містить синергетически ефективне кількість а) оксимового ефіра складного ефіра карбонової кислоти формули Ia або Ib



а) 1-(1,2,4-триазол-1-ил)-2-ціано-2-(4-хлорфеніл)гексана формули II

2



(II)  
2 Фунгіцидна суміш по п. 1, що відрізняється тим, що масове співвідношення між сполученням формули Ia, відповідно Ib і сполученням формули II становить 10:1 - 0,1:1  
3 Спосіб боротьби з шкідливими грибами, включаючи обробку грибів, середовища їхнього існування або рослин, насіння, ґрунту, площ, матеріалів або приміщень, що вимагають захисту від ураження грибами, оксимовим ефіром складного ефіра карбонової кислоти і похідним 1,2,4-триазолу, що відрізняється тим, що для обробки використовують синергетически ефективне кількість сполучення формули Ia або Ib і сполучення формули II по п. 1  
4 Спосіб по п. 3, що відрізняється тим, що сполучення формули Ia, відповідно Ib і сполучення формули II по п. 1 застосовують для одночасної обробки спільно або окремо  
5 Спосіб по п. 3, що відрізняється тим, що гриби, середовища їхнього існування або рослини, ґрунт або площі, що вимагають захисту від ураження грибами, обробляють сполученням формули Ia, відповідно Ib по п. 1 в кількості 0,01-0,5 кг/га  
6 Спосіб по п. 3, що відрізняється тим, що гриби, середовища їхнього існування або рослини, ґрунт або площі, що вимагають захисту від ураження грибами, обробляють сполученням формули II по п. 1 в кількості 0,01-0,5 кг/га

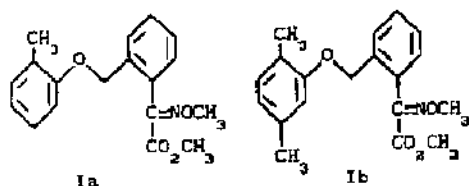
Ізобретення стосується до фунгіцидної суміші, що містить синергетически ефективне кількість

а) оксимового ефіра складного ефіра карбонової кислоти формули Ia або Ib

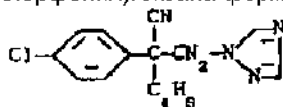
(13) C2

(11) 46735

(19) UA



и б) 1-(1,2,4-трязол-1-ил)-2-циано-2-(4-хлорфенил)гексана формулы II



Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с вредоносными грибами с помощью смесей соединений формул I и II и к применению соединения I и соединения II для приготовления таких смесей

Соединение формулы I (соответственно Ia или Ib), его получение и его эффективность по отношению к вредоносным грибам известны из существующих публикаций (см европейскую заявку EP-A 253213)

Также известно соединение формулы II (общепринятое название, Myclobutanil), его получение и его эффективность по отношению к вредоносным грибам

С учетом необходимости снижения применяемых количеств известных соединений и расширения спектра их действия в основу настоящего изобретения была положена задача, получить смеси, которые при уменьшении общего количества применяемых для обработки действующих веществ могли бы обеспечить повышение эффекта их действия против вредоносных грибов (синергистические смеси)

В соответствии с этой задачей был разработан состав смеси, определение которой приведено выше. Кроме того, было установлено, что при одновременном совместном или раздельном применении соединения формулы I и соединения формулы II либо при последовательном применении соединения I и соединения II можно существенно повысить эффективность борьбы против вредоносных грибов, чем этого можно достичь при применении отдельных соединений без их взаимодействия

Соединения формул I и II касательно двойной связи C = N могут быть представлены в E- или Z-конфигурации (относительно группировки карбонокислотная функция). В соответствии с этим указанные соединения могут применяться в смеси согласно изобретению соответственно либо в форме чистых E- или Z- изомеров, либо в форме смеси E/Z-изомеров. Предпочтительное применение находит соответственно смесь E/Z-изомеров или E-изомер, причем особенно предпочтителен E-изомер соединения формулы I.

Соединение формулы II в силу основного характера N-группировки обладает способностью образовывать с неорганическими или органическими кислотами либо с ионами металлов соли и аддукты

Примерами неорганических кислот являются галогенводородные кислоты, такие как фтористый водород, хлористый водород, бромистый водород

и йодистый водород, серная кислота, фосфорная кислота и азотная кислота

В качестве органических кислот могут рассматриваться среди прочих, например, муравьиная кислота, угольная кислота, и алкановые кислоты, такие как уксусная кислота, трифторуксусная кислота, трихлоруксусная кислота и пропионовая кислота, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричневая кислота, щавелевая кислота, алкилсульфоновые кислоты (сульфокислоты с прямоцепочечными либо разветвленными алкильными остатками с 1 - 20 атомами углерода), арилсульфоновые кислоты либо арилдисульфоновые кислоты (ароматические остатки, такие как фенил и нафтил, несущие одну или две сульфокислотные группы), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с прямоцепочечными либо разветвленными алкильными остатками с 1 - 20 атомами углерода), арилфосфоновые кислоты либо арилдифосфоновые кислоты (ароматические остатки, такие как фенил и нафтил, несущие одну или две фосфорокислотные группы), причем алкильные соответственно арильные остатки могут нести еще и другие заместители, как например, п-толуолсульфоновая кислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2- феноксibenзойная кислота, 2-ацетоксибензойная кислота и т.д.

В качестве ионов металлов могут рассматриваться, прежде всего ионы элементов второй главной группы, прежде всего кальция и магния, третьей и четвертой главных групп, прежде всего алюминия, олова и свинца, а также с первой по восьмую побочных подгрупп, прежде всего хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и других. Особенно предпочтительны ионы металлов элементов побочных подгрупп четвертого периода. При этом металлы могут быть представлены с различной, соответствующей им валентностью

При приготовлении смесей целесообразно применять чистые действующие вещества формул I и II, к которым при необходимости можно добавлять другие действующие вещества против вредоносных грибов или других вредителей, таких как насекомые, паукообразные или нематоды, или также гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения

Смеси из соединений формул I и II, соответственно одновременное совместное либо раздельное применение соединений I и II отличаются исключительно высокой эффективностью против широкого спектра фитопатогенных грибов, прежде всего из класса Ascomyceten и Basidiomyceten. Они обладают частично системным действием и могут, поэтому применяться в качестве фунгицидов для обработки листьев и в качестве почвенных фунгицидов

Особое значение они имеют для борьбы с многочисленными грибами, поражающими культурные различные растения, такие как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцы, бобовые и тыквенные), ячмень, травы, овес, кофе, кукуруза, плодово-ягодные культуры, рис, рожь, соя, вино-

град, пшеница, декоративные растения, сахарный тростник, а также поражающими семена многих культур

В первую очередь они пригодны для борьбы со следующими фитопатогенными грибами *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Russinia* на зерновых, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике и дернине, виды *Ustilago* на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на землянике и виноградной лозе, *Citrospora arachidicola* на земляном орехе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Alternaria* на овощных и плодовых культурах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium* на различных культурах

Кроме того, они могут применяться для защиты материалов (например, для защиты древесины), в частности, от поражения грибом *Raecilomyces variotii*

Соединения формул I и II могут применяться для одновременной обработки совместно либо раздельно или для последовательной обработки, причем последовательность такого раздельного применения указанных соединений в принципе не оказывает никакого воздействия на положительный конечный результат

Соединения формул I и II применяют обычно в соотношении по массе в пределах от 10 : 1 до 0,1 : 1, предпочтительно от 5 : 1 до 0,2 : 1, прежде всего от 5 : 1 до 1 : 1

Применяемые количества смесей согласно изобретению в зависимости от того, какой эффект хотят получить, составляют от 0,01 до 3 кг/га, предпочтительно от 0,1 до 1,5 кг/га, прежде всего от 0,1 до 1,0 кг/га. Для соединений формулы I нормы расхода составляют при этом 0,01 - 0,5 кг/га, предпочтительно 0,05-0,5 кг/га, прежде всего 0,05-0,4 кг/га. Соединения формулы II применяют в тех же количествах, т.е. соответственно 0,01 - 0,5 кг/га, предпочтительно 0,05 - 0,5 кг/га, прежде всего 0,05 - 0,4 кг/га

При обработке семенного материала нормы расхода смеси составляют, как правило, от 0,001 до 50 г/кг семян, предпочтительно от 0,01 до 10 г/кг, прежде всего от 0,01 до 8 г/кг

При необходимости борьбы с вредоносными фитопатогенными грибами, поражающими растения, раздельную или совместную обработку соединениями формул I и II либо смесями этих соединений осуществляют опрыскиванием или опыливанием семян, растений или почвы, причем эту обработку проводят до либо после посева растений или до либо после восхода растений

Из фунгицидных синергистических смесей согласно изобретению соответственно соединений формул I и II могут изготавливаться, например, предназначенные для непосредственного опрыскивания растворы, порошки и суспензии или высокопроцентные водные, масляные или какие-

либо другие суспензии, дисперсии, эмульсии, масляные дисперсии, пасты, препараты для опыливания, для опудривания или грануляты, которые применяют для обработки самыми разными методами, такими как опрыскивание, мелкокапельное опрыскивание, опыливание, опудривание или полив. Методика обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смеси по изобретению

Композиции приготавливают по обычной методике, например, добавлением растворителей и/или наполнителей. Обычно в композиции вводят добавки инертных вспомогательных средств, таких как эмульгаторы или диспергаторы

В качестве поверхностно-активных веществ могут использоваться соли щелочных и щелочно-земельных металлов и аммониевые соли ароматических сульфоновых кислот, например лигнинсульфоновой кислоты, фенолсульфоновой кислоты, нафталинсульфоновой кислоты и дибутилнафталинсульфоновой кислоты, а также жирных кислот, алкил- и алкиларил-сульфонаты, алкилсульфаты, лаурилэфир-сульфаты, сульфаты жирных спиртов, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликолевых эфиров жирных спиртов, продукты конденсации сульфированного нафталина и его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфоновых кислот с фенолом и формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфеноловый эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенолполигликолевый эфир или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты жирного спирта и этиленоксида, этоксилированное касторовое масло, простой полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, ацетат полигликолевого эфира лаурилового спирта, сложные сорбитовые эфиры, отработанный лигнинсульфитный щелок или метилцеллюлоза

Порошковые препараты, препараты для опыливания и опудривания могут изготавливаться путем смешения либо совместного измельчения соединений I и II или смеси этих соединений с твердым наполнителем

Грануляты, например грануляты в оболочке, импрегнированные грануляты или гомогенные грануляты обычно получают связыванием действующего вещества или действующих веществ с твердым наполнителем. В качестве наполнителей соответственно твердых носителей могут использоваться, например, минеральные земли, такие как силикагель, кремниевые кислоты, кизельгуры, силикаты, тапк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, измельченные синтетические вещества, а также удобрения как, например, сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и растительные продукты, такие как мука зерновых, мука из древесной коры, древесная мука и мука из ореховой скорлупы, целлюлозные порошки и другие твердые наполнители

Композиции содержат, как правило, от 0,1 до 95мас %, предпочтительно от 0,5 до 90мас % одного из соединений формул I или II, соответственно смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяют при этом со степенью чистоты 90 - 100%, предпочтительно 95 - 100% (согласно спектру ЯМР или <sup>10</sup>ЖХВД).

Принцип применения соединений формул I или II, соответственно их смесей или соответствующих композиций состоит в том, что вредоносные грибы, а также растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси либо с соответствующим количеством соединений I и II, используя последние для раздельной обработки. Такую обработку можно проводить как до, так и после поражения вредоносными грибами.

Ниже представлены примеры, иллюстрирующие синергистическое действие смесей согласно изобретению против вредоносных грибов.

Фунгицидная эффективность соединений и смесей по изобретению была подтверждена в ходе проведения следующих опытов.

Из действующих веществ раздельно либо совместно приготавливали 20%-ную эмульсию в смеси из 70мас % циклогексана, 20мас % Nekanil® LN (Lutensol® AP6, смачивающий агент с эмульгирующим и диспергирующим действием на основе этоксипированных алкилфенолов) и 10мас % Emulphor® EL (Emulan® EL, эмульгатор на основе этоксипированных жирных спиртов) и разбавляли водой в соответствии с требуемой концентрацией.

Оценку результатов производили, фиксируя степень поражения поверхности листьев, в процентах.

На основе этих процентных данных путем пересчета определяли КПД. Ожидаемые КПД действующих веществ рассчитывали по формуле Колби [см R S Colby, Weeds 15, 20 - 22 (1967)] и сравнивали с фактическими КПД.

Формула Колби

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

где E - ожидаемый КПД, выраженный в % по отношению к необработанному контролю при использовании смеси из действующих веществ A и B в концентрациях a и b,

x - КПД, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества A в концентрации a,

y - КПД, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества B в концентрации b.

При КПД 0 степень поражения обработанных растений соответствует этому показателю на необработанных контрольных растениях, при КПД 100 поражение обработанных растений отсутствовало.

Действие против *Botrytis cinerea* (серая гниль)

Сеянцы стручкового перца (сорт "Neusiedler Ideal Elite") в стадии 4 - 5 листьев интенсивно опрыскивали композицией из действующих веществ. После осушки растения опрыскивали взвесью конидий гриба *Botrytis cinerea*, после чего их выдерживали в течение 5 дней при 22 - 24°C в условиях

высокой влажности воздуха. Оценку результатов производили визуально.

В этом тесте смеси соединений формул Ia и II при соотношении 1 : 1 (общее количество применяемых смесей 5 част./млн, соответственно 2,5 част./млн) имели КПД 100%, соответственно 90%, причем ожидаемые КПД составляли 88%, соответственно 76%. Степень поражения необработанных контрольных растений составляла 90%.

Листки выращенных в горшочках ростков пшеницы сорта "Fruhgold" опыляли спорами гриба *Rhizinia recondita* (пшеничная бурая ржавчина). Затем горшочки выдерживали при относительной влажности 90 - 95% и температуре 20 - 22°C в течение 24 часов. В течение этого времени споры развивались и спорные проростковые трубочки проникали в листовую ткань. Инфицированные растения интенсивно опрыскивали водным составом действующего вещества, приготовленного из основного раствора, содержащего 10% действующего вещества, 63% циклогексана и 27 % эмульгатора (в расчете на сухое на вещество), и после высыхания выдерживали в теплице при температуре 20 - 22°C и относительной влажности 65 - 70% в течение 7 дней. Затем визуально оценивали в процентах область поражения листочков грибом. Полученные данные переводили в степень защиты. Степень защиты необработанного действующим веществом растения составляет 0. Степень защиты, равная 100, означает 0% поражения.

Степень защиты (W) рассчитывают по формуле Abbott

$$W = (1 - a) \cdot 100 \cdot \beta$$

a - % поражения грибом обработанных растений,

β - % поражения грибом необработанных растений.

Ожидаемый КПД активного вещества в составе композиции рассчитывают по формуле Колби (см выше) и сравнивают с фактическим КПД.

Результаты испытаний представлены в нижеследующих табл. 1 - 2.

Представленные результаты наглядно демонстрируют, что композиция, содержащая соединения Ia или Ib и II, обладает синергистическим действием при различных соотношениях компонентов и различных концентрациях действующего вещества.

Действие против мучнистой росы пшеницы. Листки выращенных в горшочках ростков пшеницы сорта "Fruhgold" интенсивно опрыскивали 80%-ным водным раствором действующего вещества, содержащим 27% (в расчете на сухое вещество) эмульгатора, и через 24ч после высыхания опыляли спорами мучнистой росы пшеницы (*Erysiphe graminis tritici*). После этого опытные растения помещали в теплицу при температуре 20 - 22°C и относительной влажности 75 - 80%. Через 7 дней визуально оценивали размер поражения мучнистой росой общей площади листов.

Визуально определенный процент зараженной площади листов был пересчитан в КПД как % необработанного контрольного участка. КПД, равный 0, означает такое же заражение, как на необработанном контрольном участке, КПД, равный

100, означает 0% заражения. Ожидаемый КПД для комбинаций действующего вещества был рассчитан по формуле Колби (Colby, S.R. Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide

Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) и сравнивался с реальным КПД на опытном участке. Полученные данные представлены в табл. 3

Таблица 1

Соединение	Концентрация действующего вещества, млн/част	Степень защиты (Abbott)
Контрольный участок (необработанный)	90 % поражения	0
Ia	10	0
Ia	5	0
Ia	1 25	0
Соединение	Концентрация действующего вещества, млн/част	Степень защиты (Abbott)
Ib	10	0
Ib	5	0
Ib	1 25	0
II	10	22
II	5	11
II	1 25	0

Таблица 2

Концентрация действующего вещества, млн/част		Коэффициент полезного действия (Колби)	
Соединение I	Соединение II	Фактический	Рассчитанный
10 Ia	5	33	11
10 Ia	1 25	22	0
5 Ia	10	56	22
1 25 Ia	10	44	22
10 Ib	5	33	11
10 Ib	1 25	22	0
5 Ib	10	44	22
1 25 Ib	5	33	11

Таблица 3

Пример	Действ. вещество или его комбинация	Конц-я действ. в растворе, млн/част	КПД
1V	Контрольный участок необработанный	(90% поражения)	0
2V	I	0,6	33
3V	Ib	0,6	40
4V	II	0,6	0
5V	C = пропиконазол	0,6	0
6V	D = триадибенон	0,6	0
Пример	Предложенные композиции	Наблюдаемый КПД	Рассчитанный КПД <sup>*)</sup>
7	0,6 млн/част Ia + 0,6млн/част II (смесь 1 : 1),	77	33
8	0,6 млн/част Ia + 0,6млн/част C (смесь 1 : 1)	44	33
9	0,6 млн/част Ia + 0,6млн/част D (смесь 1 : 1)	33	33
10	0,6 млн/част Ib + 0,6млн/част II (смесь 1 : 1)	87	40
11	0,6 млн/част Ib + 0,6млн/част C (смесь 1 : 1)	55	40
12	0,6 млн/част Ib + 0,6млн/част D (смесь 1 : 1)	40	40

\*) рассчитанный по формуле Колби

---

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)  
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна  
(044) 456 – 20 – 90

---

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»  
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна  
(044) 216 – 32 – 71